Offenlegungsschrift DE 3104693 A1

(5) Int. Cl. ³: H 01 J 9/227

H 01 J 29/32 C 09 K 11/02



DEUTSCHES PATENTAMT

Videocolor GmbH, 7900 Ulm, DE

Anmelder:

- ② Aktenzeichen:
- Anmeldetag:
- (3) Offenlegungstag:

P 31 04 693.2 10. 2. 81 26. 8. 82

(7) Erfinder:

Möller, Werner; Haider, Hugo, 7900 Ulm, DE

(A) Verfahren zur Herstellung eines Leuchtschirms für eine Farbbildröhre o.dgl.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit pigmentierten Leuchtstoffen mit Hilfe einer Suspension beschichteten Leuchtschirmen, die zugleich einen hohen Kontrast, eine gute Rasterschärfe und eine hohe Helligkeit aufweisen. Erreicht wird dies durch die Verwendung von Suspensionen, die Leuchtstoffe unterschiedlicher Pigmentierungsstärke aufweisen, wobei die Pigmentkonzentration etwa der Korngröße der jeweiligen Leuchtstoff-Fraktion umgekehrt bzw. der Kornoberfläche direkt proportional ist. Angewendet wird die Erfindung beispielswelse bei der Herstellung von Farbfemsehblidröhren. (31 04 693)



- 40 -

Patentansprüche:

- Verfahren zur Herstellung eines für eine Farbbildröhre o.dgl. vorgesehenen Leuchtschirms, dessen aus

 Glas bestehende Frontschale mit einem in einer Suspension enthaltenen, pigmentierten Leuchtstoff beschichtet wird, der anschließend wie üblich getrocknet und in
 geeigneter Weise belichtet wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Frontschale mit einer

 Mischung aus Suspensionen beschichtet wird, in denen jeweils eine Fraktion von Leuchtstoff mit bestimmter Körnigkeit enthalten ist, daß die Körnigkeit der einzelnen
 Leuchtstoff-Fraktionen unterschiedlich gewählt ist, daß
 die Pigment-Konzentration bei den einzelnen LeuchtstoffFraktionen etwa umgekehrt proportional zur Korngröße des
 jeweiligen Leuchtstoffes ist und daß die Pigmentierung
 fest auf dem jeweiligen Korn haftet.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n-20 z e i c h n e t , daß zwei unterschiedlich körnige Leuchtstoff-Fraktionen vorgesehen sind, von denen die eine z.B. eine Korngröße von etwa 5 um und die andere, geringer pigmentierte z.B. eine Korngröße von etwa 10 um aufweist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g ek e n n z e i c h n e t, daß die Frontschale mit einem Photoleiter vorbeschichtet wird, der beim Belichten seine Oberflächenladung entgegengesetzt zu derjenigen des Leuchtstoffes der nachfolgenden Beschichtung ändert,
 d.h. das sogenannte Zeta-Potential der Frontschalen-Vorbeschichtung ist entgegengesetzt polarisiert zum Zeta-Potential des pigmentierten Leuchtstoffes.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n-25 z e i c h n e t , daß die Schichtung der Leuchtstoff-Fraktionen derart erfolgt, daß die Korngröße mit größer werdendem Abstand von der Frontschale zunimmt, d.h. die Pig-



mentierung bei wachsendem Abstand zur Frontschale abnimmt, was dadurch erreicht wird, daß der feinkörnigere Leuchtstoff aufgrund seiner stärkeren Pigmentierung stärker aufgeladen ist als der grobkörnige Leuchtstoff und somit bevorzugt an der entgegengesetzt aufgeladenen und vorbeschichteten Frontschale abgeschieden wird.

- 5. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n-z e i c h n e t , daß zur Vorbeschichtung der Frontschale eine wässerige mittelviskose UV-sensibilisierte Polyvinylcarbazol-Lösung verwendet wird.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die
 15 Korngrößen, die Pigmentummantelungen sowie die Schirmgewichte und die Elektronenstrahlanregung der einzelnen
 Leuchtstoff-Fraktionen aufeinander abgestimmt sind.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n20 z e i c h n e t , daß die Pigmentierungen der einzelnen
 Leuchtstoff-Fraktionen so aufeinander abgestimmt sind,
 daß bei gleicher UV-Photosensibilisierung beispielsweise mit Ammoniumdichromat die feinkörnigere Suspension
 geringfügig lichtempfindlicher ist.
 - 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, daß als Basisflüssigkeit für die Leuchtstoff-Suspensionen wässeriger Polyvinylalkohol verwendet wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die
 Viskositäten und Dichten der verschiedenen LeuchtstoffSuspensionen sich einander im wesentlichen entsprechen
 und relativ hoch eingestellt sind, so daß die Sedimentation langsam erfolgt und ein hoher elektrostatischer
 Effekt, d.h. ein hohes Zeta-Potential, erreicht wird.

5

25

RE 4/80



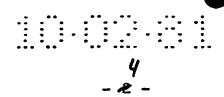
VIDEOCOLOR GMBH, Söflinger Str. 100, 7900 Ulm

Verfahren zur Herstellung eines Leuchtschirms für eine Farbbildröhre o.dgl.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines für eine Farbbildröhre o.dgl. vorgesehenen Leuchtschirms, dessen aus Glas bestehende Frontschale mit einem in einer Suspension enthaltenen, pigmentierten Leuchtstoff beschichtet wird, der anschlieBend wie üblich getrocknet und in geeigneter Weise belichtet wird.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Leuchtschirmen feinkörnigeLeuchtstaffe zu verwenden, wodurch sich eine hohe Rasterschärfe bzw. Kantenschärfe ergibt. Die Körnigkeit ist hierbei möglichst der Elektronenstrahleindringtiefe an-15 gepaßt und beträgt etwa 5 µm. Nachteilig ist hierbei, daß sich entweder aufgrund der Remission ein geringer Kontrast ergibt oder aber eine eine solch hohe Remission verhindernde stärkere Pigmentierung des Leuchtstoffes größere Helligkeitsverluste zur Folge hat. Es 20 ist auch bekannt, für die Herstellung von Leuchtschirmen grobkörnigere Leuchtstoffe einzusetzen, welche dann eine höhere Leuchtdichte, also eine hohe Bildhelligkeit ergeben. Die Körnigkeit liegt in diesem Fall etwa bei 10 µm. Die Verwendung grobkörniger Leuchtstoffe führt 25 allerdings zu einer geringeren Kantenschärfe und aufgrund der größeren Schirmporosität zu Farbunreinheiten.

Es ist darüber hinaus bekannt, zur Kontrasterhöhung den
Leuchtstoff mit Filterpigmenten zu ummanteln, deren Remission der Leuchtstoff-Emission angepaßt ist. Die Farbpigmente dürfen somit nicht die emittierte Eigenstrahlung,
sondern nur das Fremdlicht absorbieren. Eine Anpassung
ist hierbei nur bedingt möglich, d.h. es entstehen in
jedem Fall Helligkeitsverluste. Beschrieben ist die
Pigmentierung in dem Aufsatz von S.S.Trond, Filter Phosphors, 153 rd. Electrochem. Soc. Meeting (1978) Paper 329,

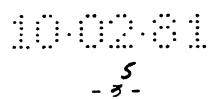


Seiten 817 bis 819.

Ein hoher Kontrast und trotzdem geringe Helligkeitsverluste lassen sich durch eine Sandwich-Beschichtung
aus einem auf das Frontschalenglas aufgebrachten Pigmentraster und einem darauf liegenden, entsprechenden
Leuchtstoffraster erzielen. Diese Art von Beschirmung
ist jedoch sehr aufwendig und muß für die 3 bei Farbbildröhren verwendeten Farben insgesamt sechsmal durchgeführt werden. Bekannt ist die Sandwich-Beschichtung
aus dem Aufsatz von K.Carl, J.A.M.Dikhoff, W.Eckenbach,
H.G.Junginger, 157. rd. Elektrochem. Soc. Meeting (1980)
Paper 226, Seiten 579 bis 581.

Bekanntlich wird der Leuchtstoff in einem besonderen Verfahren zunächst mit einem geeigneten Pigment, z.B. Zs:Ag-Blau-Leuchtstoff mit Ultramarinblau oder Cobaltaluminat oder Y203:Eu bzw. Y202S:Eu-Rot mit Eisenoxidrot oder Cadmiumrot CdS(Se) ummantelt, dann in einem Polyinylalkohol mit Tensiden, Antischaummitteln und UV-Sensibilisatoren wie Ammoniumdichromat dispergiert und anschließend auf einer rotierenden Frontschale gleichmäßig verteilt. Die gebildete Schicht wird dann getrocknet, mit einer Maske belichtet und das Leuchtstoffraster entwickelt, so daß nur die belichteten Schirmstellen zurückbleiben.

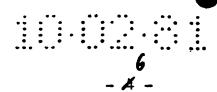
Das so erhaltene Leuchstoff-Schirmraster sollte bei
Anregung eine farbreine Emission, eine hohe Helligkeit, eine niedrige Remission des Fremdlichtes bzw.
einen hohen Kontrast ergeben und außerdem sehr kantenscharf sein, um es völlig mit dem Elektronenstrahl
ohne Anregung der Nachbarraster zum Leuchten zu bringen. Das Leuchtstoffraster sollte somit durch Fremdleuchtstoffe, die bei der mehrfachen FarbbildröhrenBeschichtung auftreten, nicht verunreinigt sein. Das
Leuchtstoffraster sollte außerdem die Elektronenstrahl-



anregung weitgehend umsetzen, da eine zu starke Beschichtung das Emissionslicht absorbiert und eine zu schwache Belegung die Strahlungsenergie nicht voll ausnutzt, und nicht zu feinkörnig sein. Das Leuchtstoffraster sollte mit einem Filter für das Eigen-/Fremdlicht ausgerüstet sein und feinkörnige Leuchtstoffe in einer photographisch genau angepaßten Suspension aufweisen.

Kantenscharfe Schirmraster erfordern feinere Leuchtstoffkörner, die wiederum infolge der großen Oberfläche stär-10 ker mit Filterpigmenten ummantelt werden müssen als ein grobkörniger Leuchtstoff. Feinere Leuchtstoffe ergeben zumeist geringere Leuchtdichten. Grobkörnigere Typen bilden - wie bereits erwähnt - poröse Raster, die bei der folgenden Beschichtung mit fremden Pigmenten und Leucht-15 stoffen verunreinigt werden und zu farbunreinen Schirmen führen. Die verwendeten Leuchtstoff-Typen sollten eine möglichst steile Kornverteilung aufweisen, da bei der photographischen Beschichtung die Belichtungszeit und Haftung korngrößenabhängig ist und daher eine selektive 20 Beschichtung erfolgt. Sehr grobe Leuchtstoffkörper mit geringerer Haftung platzen aus, während sehr feine Körner auch auf dem Fremdraster von der Streustrahlung belichtet werden. Hierdurch wird nicht nur die Farbe des angere gten, sondern auch - infolge der Remission - die 25 Farbe des kalten Schirms bestimmt. Ein Qualitätswert ist das Helligkeits-Kontrast-Produkt bzw. das Helligkeits-Remissionsverhältnis BCP = B/\sqrt{R} . Hierin bedeuten B die Helligkeit, C den Kontrast, P das Produkt und R die Remission. Untersuchungen haben gezeigt, daß der 30 BCP-Wert durch die bereits erwähnte Sandwich-Beschichtung in der Form Pigment/Leuchtstoff auf dem Frontschalenglas erhöht werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für einen Leuchtschirm anzugeben, bei



dem die Vorteile des feinkörnigen Schirms, also die Kantenschärfe, mit den Vorteilen des grobkörnigen Schirms, also hohe Helligkeit und geringerer Pigmentbedarf, verbunden und die Nachteile beim feinkörnigen Schirm, also ein hoher Pigmentbedarf und eine geringere Pigmenthaftung, sowie die Nachteile beim grobkörnigen Schirm, also die größere Porosität und die geringe Kantenschärfe, vermieden werden.

10 Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die Frontschale mit einer Mischung aus Suspensionen beschichtet wird, in denen jeweils eine Fraktion von Leuchtstoff mit bestimmter Körnigkeit enthalten ist, daß die Körnigkeit der einzelnen Leuchtstoff-Fraktionen unterschiedlich gewählt ist, daß die Pigmentkonzentration bei den einzelnen Leuchtstoff-Fraktionen etwa umgekehrt zur Korngröße des jeweiligen Leuchtstoffes ist und daß die Pigmentierung fest auf dem jeweiligen Korn haftet.

In zweckmäßiger Weise sind zwei unterschiedlich körnige Leuchtstoff-Fraktionen vorgesehen, von denen die eine z.B. eine Korngröße von etwa 5 um und die andere
geringer pigmentierte z.B. eine Korngröße von etwa 10 um
aufweist.

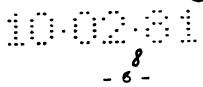
In zweckmäßiger Weise sind die Korngrößen, die Pigmentummantelungen sowie die Schirmgewichte und die Elektronenstrahlanregung der einzelnen Leuchtstoffraktionen aufeinander abgestimmt.



. 7 . 5.

Durch eine korngrößenabhängige Pigmentierung nach der Erfindung lassen sich somit die bei den bekannten Verfahren entstehenden Schwierigkeiten vermeiden.

- Beim Beschichten wird die mittelviskose Suspension, wie üblich, in dünner Schicht aufgetragen und langsam über den Schirm verteilt, so daß keine Korngrößenfraktionierung beim Beschichten auftritt.
- Die Pigmentierung der Korngrößenfraktionen wird vorteilhaft so gewählt, daß die Feinkorn-Suspension sich etwas lichtempfindlicher verhält. Da die Streifenbreite mit der Belichtung anwächst, ergibt die Feinkornfraktion somit ein etwas breiteres, die Kantenschärfe bestimmendes Streifenraster.
- Die Pigmentierung muß fest auf dem Korn haften. Andernfalls gleichen sich die Pigmentunterschiede zwischen den Fraktionen aus, so daß der erwartete Effekt entfällt. Beim Mahlen muß jedoch mit einem Pigmentabrieb gerechnet werden. Es wurde nun festgestellt, daß das Pigment eine bestimmte elektrostatische Aufladung gegenüber dem Medium aufweist.
- 25 Wird daher vor der Leuchtstoffbeschichtung eine UVempfindliche Vorbeschichtung mit entgegengesetzter elektrostatischer Aufladung (Zeta-Potential) aufgetra-



gen, so scheidet sich das Pigment vorzugsweise am Glas bzw. an der Vorbeschichtung ab. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, daß die elektrostatischen Aufladungen nur bei sehr feinen Teilchen (≤5 μm) und den üblichen Suspensionsviskositäten (10 - 50 cps) wirksam sind und die mechanischen Sedimentationseffekte unmerklich sind.

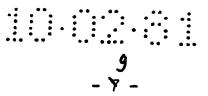
Im folgenden wird ein Beispiel des Herstellungsverfahrens nach der Erfindung kurz beschrieben.

Zuerst erfolgt eine Vorbeschichtung der Frontschale mit 10 einem photoelektrischen Material. Zur Vorbeschichtung eignen sich vorzugsweise wässrige mittelviskose UVsensibilisierte Polyvinylcarbazol-Lösungen, die bekanntlich Schichten mit hohen Zeta-Potentialen ergeben (Photoelektrophorese). Dann erfolgt die Herstellung einer wäss-15 rigen Polyvinylakohol-Suspension in bekannter Weise, jedoch mit zwei unterschiedlich körnigen Leuchtstoff-Fraktionen, nämlich einem feinkörnigen Leuchtstoff mit hoher haftfester Pigmentierung und einem grobkörnigen Leucht-20 stoff gleicher Emission mit einer geringeren, ebenso haftfesten Pigmentierung. Die mittlere Korngröße des grobkörnigen Leuchtstoffes beträgt etwa 10 jum und die mittlere Korngröße des feinkörnigen Leuchtstoffes etwa 5 س. Beide Leuchtstoff-Fraktionen bestehen aus ZnS:Ag-Blau-Leuchtstoff, wobei der grobkörnige Leuchtstoff je-25 doch 2% Kobaltaluminat und der feinkörnige 4% Kobaltaluminat als Pigmentierung aufweist. Das Mengenverhältnis der Suspensionen mit Grobkorn bzw. Feinkorn-Leuchtstoff lautet etwa 3:1. 30

Die Pigmentierungen sind so aufeinander abgestimmt, daß bei gleicher UV-Photosensibilisierung mit Ammoniumdichramt die feinkörnige Suspension geringfügig lichtempfindlicher ist und daher etwas breitere Streifenraster ergibt. Die Viskositäten und Dichten der Suspensionen entsprechen einander und sind verhältnismäßig

35

3104693



hoch eingestellt, so daß die Sedimentation langsam erfolgt und ein hoher elektrostatischer Effekt (hohe Zeta-Potentiale) erreicht werden.

5 Die Beschichtung erfolgt auf langsam, beispielsweise mit fünf bis zwölf Umdrehungen pro Minute rotierender Frontschale.

Die Beschichtung kann nach dem üblichen Flow-coating 10 erfolgen. Danach erfolgen die Sedimentation, die Trocknung, die Belichtung und die Entwicklung in üblicher Weise.

Die Suspensionseinstellung wird wie üblich vorgenommen.

15 Die Einstellung des Zeta-Potentials durch Tensid-Zusätze erfolgt jedoch entsprechend dem Zeta-Potential der Vorbeschichtung. Die Vorbeschichtung kann wie üblich mit einer Lösung aus 0,1 % Polyvinylalkohol, 0,2 % Polyvinylacarbazol und 0,2% K₂SiO₃ in Wasser erfolgen.

Zum besseren Verständnis der Erfindung und deren Weiterbildungen sind sechs Diagramme vorgesehen, die im folgenden erläutert werden. Es zeigen

25 Fig. 1 die Leuchtdichte B [candela/m²] in Abhängigkeit vom Schirmgewicht 6 [mg/cm²] für Leuchtstoffe mit verschiedenen mittleren Korngrößen X̄₁, X̄₂ und X̄₃. Die obere gestrichelte Linie zeigt die maximal mit den verschiedenen Leuchtstoffen erreichbaren Leuchtdichten. Aus Fig. 1 geht hervor, daß eine zu starke Beschichtung das Emissionslicht absorbiert und eine zu schwache Be-

legung die Strahlungsenergie nicht voll ausnutzt. Es geht auch daraus hervor, daß die Leuchtstoffschicht nicht zu feinkörnig sein darf.

- Fig. 2 die Schärfe (in Streifenbreite pro minimale Zeilenbreite) vom Leuchtstoffstreifen für verschie-5 den körnige Leuchtstoff-Fraktionen (Korngrößen $\overline{X}_1 = 5 \mu m$, $\overline{X}_2 = 7 \mu m$, $\overline{X}_3 = 11 \mu m$) in Abhängigkeit von der Sensibilisierung, d.h. von der prozentualen Konzentration des UV-Photosensibilisierers (Ammoniumdichromat) in einer wässrigen Lösung 10 mit 4 % Polyvinylalkohol. Es zeigt sich in diesem Diagramm, daß bei zunehmender Feinkörnigkeit die Schärfe des Leuchtstoffstreifens steigt.
- Fig. 3 die Remission R (in Prozent) in Abhängigkeit von der Korngröße (in jum) des Leuchtstoffes, und zwar für zwei verschiedene Leuchtstoffe mit kon-15 stanter Pigmentkonzentration, nämlich dem roten Leuchtstoff Y203:Eu mit dem Pigment Cadmiumrot CdS(Se) bzw. dem blauen Leuchtstoff ZnS:Ag mit dem Pigment Kobaltaluminat CoO:Al203. Der erstgenannte (rote) Leuchtstoff hat die in Fig. 3 20 weiter oben verlaufende, durchgezogen gezeichnete Diagrammlinie und der zweitgenannte (blaue) Leuchtstoff die untere, ebenfalls durchgezogen gezeichnete Diagrammlinie, d.h. eine geringere 25 Remission. Die gestrichelte Diagrammlinie in Fig. 3 veranschaulicht die Kornoberfläche p des Leuchtstoffes in cm²/g bei konstanter Pigmentkonzentration in Abhängigkeit von der Korngröße (in jum). Diese Diagrammlinie zeigt an, daß bei 30 wachsender Korngröße die Kornoberfläche des Leuchtstoffes abnimmt.
 - Fig. 4 zeigt in zwei Diagrammkurven die Beziehung zwischen der Remission R (in Prozent) und der Pigmentkonzentration (ebenfalls in Prozent) bei 35 konstanter Leuchtstoffkorngröße. Die obere der

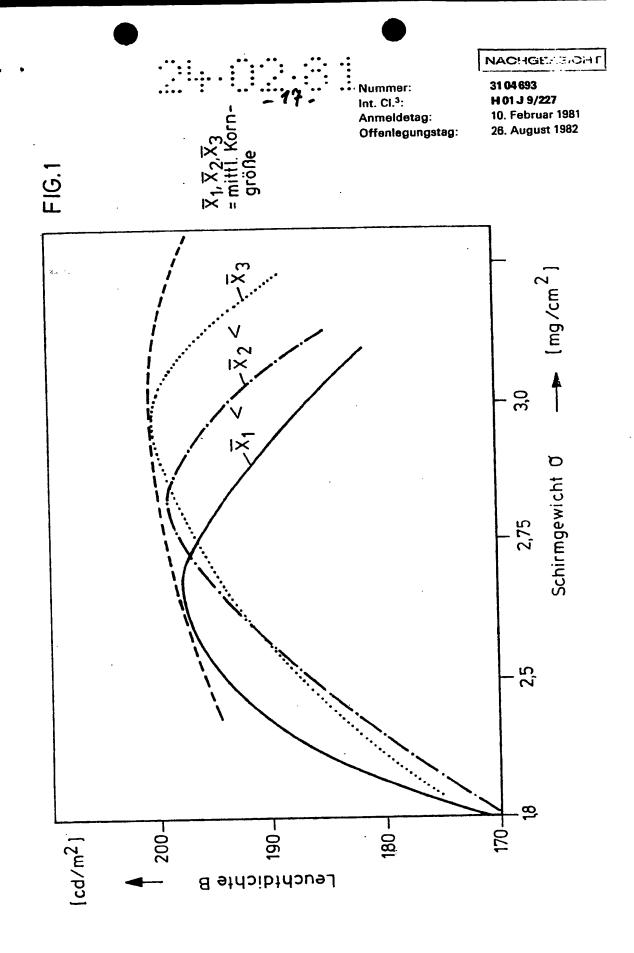


11 - *کا* -

beiden Kurven gilt für den blauen Leuchtstoff ZnS:Ag und die untere Kurve für den roten Leuchtstoff Y₂0₃:Eu. Bei der oberen Kurve sind Meßwerte eingezeichnet, die sich bei blauer Vorpigmentierung (Δ) und bei blauer Pigmentierung (0) des genannten Blau-Leuchtstoffes ergeben haben, während bei der unteren Kurve solche Meßwerte angegeben sind, die bei roter Vorpigmentierung (∇) und bei roter Pigmentierung (X) des erwähnten Rot-Leuchtstoffs gemessen wurden. Beide Kurven in Fig. 4 veranschaulichen, daß bei wachsender Pigmentkonzentration und konstanter Leuchtstoffkorngröße die Remission abnimmt.

Fig. 5 und 6 zeigen Diagramme, die zur Veranschaulichung 15 der Einstellung des Zeta-Potentials mit Hilfe von Marasperse-Zusätzen (Fig. 5) bzw. mit Hilfe von Orothan-Zusätzen (Fig. 6) dienen. Es ist in den Fig. 5 und 6 jeweils die elektrostatische Aufladung, d.h. das sogenannte Zeta-Potential (in mV) 20 in Abhängigkeit vom Marasperse-Zusatz (Fig. 5) bzw. vom Orothan-Zusatz (Fig. 6) in ml dargestellt. In beiden Figuren ist das Zeta-Potential des pigmentierten Leuchtstoffes mit einer durchgezogenen Linie, das Zeta-Potential des unpigmen-25 tierten Leuchtstoffes mit einer gestrichelten Linie und das Zeta-Potential des Pigments allein mit einer strichpunktierten Linie gezeichnet. Es wird noch darauf hingewiesen, daß Marasperse ein Ligninsulfonat und Orothan ein Arylalkylsulfonat ist. Es handelt sich um Tenside und 30 Emulgatoren, die die Benutzung der Leuchtstoffkörper und damit auch die Bildung eines Dispersionskolloids erleichtern.

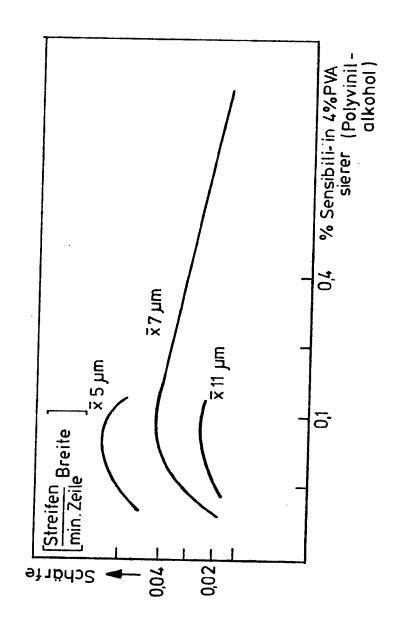
5



Ę.

r A





BNSDCCID +:DE 3104693A1 | >

F16.2



FIG. 3

